

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 1 146 075 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
17.10.2001 Patentblatt 2001/42

(51) Int Cl.7: C08K 9/08, C09C 1/30,  
C08K 5/5425, C08L 23/08,  
C08K 3/22, C09C 3/10

(21) Anmeldenummer: 00107713.0

(22) Anmeldetag: 10.04.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

• Neuenhaus, Mario  
50198 Eisdorf (DE)

(71) Anmelder: Alusuisse Martinswerk GmbH  
50127 Bergheim (DE)

(74) Vertreter: Riegler, Norbert Hermann et al  
Lonza AG  
Patentabteilung  
Postfach  
4002 Basel (CH)

(72) Erfinder:  
• Herblet, René  
4700 Eupen (BE)

### (54) Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen mit verbesserter Schüttdichtestabilität und Rieselfähigkeit

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Füllstoffen mit verbesserter Schüttdichtestabilität und mit verbesserter Rieselfähigkeit durch Sprühtrocknen einer wässrigen Suspension von feinteiligem Füllstoff mit Zusatz von 0,1 bis 50

Gew.% (gerechnet als Trockensubstanz), vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.%, einer wässrigen Dispersion eines thermoplastischen Polymeren oder Copolymeren oder eines Kautschuks. Die erfindungsgemäss herstellbaren Füllstoffe eignen sich insbesondere als flammhemmende Füllstoffe für Kunststoffe oder Gummi.

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Füllstoffen, insbesondere solchen mit flammhemmender Wirkung wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, mit verbesserter Rieselfähigkeit und verbessertem Schüttdichteverhalten, insbesondere nach pneumatischer Förderung durch Rohrleitungen, sowie die nach diesem Verfahren erhältlichen polymerbeschichteten Füllstoffe und deren Verwendung als flammhemmende Füllstoffe in Kunststoff- oder Gummicomounds.

[0002] Feinteilig gefällte oder auch gemahlene Füllstoffe weisen häufig eine schlechte Rieselfähigkeit auf. Dies erschwert die Fliessfähigkeit der Produkte, z. B. in Compoundaggregaten oder bei solchen Förderprozessen, bei denen ein gutes Fliessen des Produktes ein wesentliches Kriterium darstellt (z. B. Siloaustrag, Fliessen im Innenmischer etc.).

[0003] Durch Zusatz von handelsüblichen Dispergiermitteln erreicht man zwar eine verbesserte Rieselfähigkeit, die so erhaltenen Produkte besitzen jedoch im Allgemeinen eine für Kabelisolationsanwendungen viel zu hohe elektrische Leitfähigkeit.

[0004] Ein weiterer Nachteil dieser Produkte besteht darin, dass nach einem Förderprozess (z. B. durch freien Fall oder mittels Luft durch eine Rohrleitung) die Schüttdichte auf ein sehr niedriges Niveau absinkt. Dadurch verschlechtert sich gleichzeitig das Compoundierverhalten in allen gängigen Mischaggregaten.

[0005] Ein weiterer Aspekt ist, dass der Trend im Markt in Richtung Lose-Lieferung geht. Das bedeutet, dass auch nach einem Transportvorgang, beispielsweise vom Silo des Herstellers zum Silofahrzeug und von dort in das Silo des Kunden mit anschliessender Förderung in den Tagesbunker, eine hohe Schüttdichte bei gleichzeitig guter Rieselfähigkeit wünschenswert ist.

[0006] Als weitere wichtige Randbedingungen gelten dabei, dass die Eigenschaften der mit diesen Produkten hergestellten Kunststoff- oder Gummicomounds nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt werden dürfen. Hierzu gehören insbesondere:

- die rheologischen Eigenschaften der Compounds
- die mechanischen Eigenschaften der Compounds
- der Flammenschutz, sofern es sich um flammhemmende Füllstoffe handelt
- die elektrischen Eigenschaften der Compounds, insbesondere nach Alterung in Wasser
- die Silanankopplung an den Füllstoff, hier vorrangig Amino- und Vinylsilane
- die Freiheit von harten Füllstoff-Agglomeraten

[0007] Für die Agglomeratfreiheit gilt hierbei, dass sich zwar Agglomerate im Füllstoff befinden dürfen, diese sich aber während des Compoundievorganges im Kunststoff vollständig auflösen müssen.

[0008] Zusätzlich darf das Additiv nicht zu einer Reduzierung des Durchsatzes bei der Füllstoffproduktion, beispielsweise bei der Sprühtrocknung, führen (z. B. durch Verringerung des Feststoffanteils im Slurry oder durch eine Viskositätsverhöhung des Slurries).

[0009] Ferner ist eine erhöhte Feuchteaffinität des beschichteten Produktes auszuschliessen, weil diese z. B. in elektrischen Isoliermaterialien zu Blasenbildung und damit unter anderem zu einer verringerten Durchschlagsfestigkeit führt.

[0010] Aufgabe der Erfindung war daher, feinteilige flammhemmende Füllstoffe bereitzustellen, die eine gute Rieselfähigkeit besitzen, auch nach pneumatischer Förderung eine hohe Schüttdichte aufweisen, sich gut in Kunststoffcompounds einarbeiten lassen und deren typische Eigenschaften, insbesondere bei der Anwendung in Kabelcompounds, nicht nachteilig beeinflusst werden.

[0011] Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch das Verfahren nach Patentanspruch 1 gelöst.

[0012] Es wurde gefunden, dass durch die Zugabe von 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.%, geeigneter Additive zu einer wässrigen Füllstoffsuspension und anschliessende Sprühtrocknung die gewünschten Eigenschaften erzielt werden können. Die Mengenangaben beziehen sich hierbei jeweils auf die Trockensubstanz, also den Füllstoff einerseits und die Polymeren oder Copolymeren andererseits. Unter geeigneten Additiven sind erfindungsgemäss wässrige Polymer- oder Copolymeremulsionen zu verstehen, wobei wenigstens ein thermoplastisches Polymer oder Copolymer oder ein Kautschuk (Latex) oder ein Gemisch mehrerer der genannten polymeren Stoffe vorhanden ist. Die Polymerdispersionen enthalten üblicherweise einen Emulgator für die wässrige Phase, wobei anionische, kationische oder auch neutrale Emulgatoren verwendet werden können.

[0013] Als Füllstoffe können natürliche oder synthetische Stoffe wie beispielsweise Calciumcarbonat, Dolomit, Bariumsulfat, Talcum, Kaolin, Glimmer, Wollastonit, Siliciumdioxid (Silica, Kieselsäure), Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid eingesetzt werden.

[0014] Als thermoplastische Polymere können beispielsweise Styrol-Copolymere wie z. B. Styrol/Acrylnitril-Copolymere (SAN) oder SAN-Modifikationen wie z. B. Acrylnitril/Polybutadien/Styrol-Pfropfpolymere, oder Pfropfcopolymere

auf Basis von Methylmethacrylat oder Polyacrylate wie z. B. Acrylnitril-Copolymere oder Propfcopolymere von Poly-methylmethacrylat mit Polybutadien eingesetzt werden. Geeignet sind ferner Copolymeren aus Vinylchlorid und Vinylidenclorid/Acrylnitril.

5 [0015] Bevorzugt sind Polyvinylalkohol (PVOH) sowie Polyvinylacetat (PVA).

[0016] Ebenfalls bevorzugt sind polymerisierte Ester oder copolymerisierte Ester der Acrylsäure mit niedrigen Alkoholen, insbesondere solche mit C<sub>1-6</sub>-Alkoholen wie Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat. Hierzu zählen beispielsweise auch Ethylen/Ethylacrylat-Copolymere (EEA), Ethylen/Methylacrylat-Copolymere (EMA) und Ethylen/Butylacrylat-Copolymere (EBA).

10 [0017] Ebenfalls bevorzugt werden Polyethylen oder Copolymeren des Ethylen eingesetzt. Beispiele sind: Ethylen/Vinylchlorid-Propfcopolymere wie Ethylen/Vinylchlorid/Vinylacetat (EVCVA) und Ethylen/Acrysäure-Copolymere (EAA).

[0018] Besonders bevorzugt sind Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA) und Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere (EVOH).

15 [0019] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthält die Polymerdispersion wenigstens ein selbstvernetzendes Polymer oder Copolymer.

[0020] Die erfindungsgemäss eingesetzten Polymerdispersionen können beispielsweise zusammen mit einem zur Bildung der Füllstoffsuspension notwendigen Dispergiermittel zudosiert werden. Zur Herstellung der Füllstoffsuspension wird z. B. der gemahlene trockene Füllstoff mit Wasser und dem Dispergiermittel verflüssigt oder bei synthetischen (gefällten) Füllstoffen der nach dem Ausfällen und Filtern anfallende feuchte Füllstoff eingesetzt.

20 [0021] Die Sprühtrocknung wird vorteilhaft einer Suspension durchgeführt, deren Füllstoffgehalt zwischen 10 und 90 Gew.%, vorzugsweise zwischen 40 und 65 Gew.% liegt. Hierbei können handelsübliche Sprühtrockner eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von der Firma Niro erhältlich sind. Als Trocknungsgas wird vorzugsweise Luft eingesetzt, deren Menge und Eintrittstemperatur vorteilhaft so bemessen wird, dass sich eine Austrittstemperatur von 100-150 °C ergibt.

25 [0022] Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäss Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen auf Basis von Aluminium- und/oder Magnesiumhydroxiden eingesetzt. Hierbei können sowohl einzelne Hydroxide wie Al(OH)<sub>3</sub>, AlO-OH und Mg(OH)<sub>2</sub> als auch physikalische Mischungen dieser Hydroxide oder gemischte Hydroxide wie Hydrotalcit oder ähnliche Verbindungen eingesetzt werden.

[0023] Ein weiterer besonders bevorzugter Füllstoff ist Calciumcarbonat.

30 [0024] Als Füllstoff wird vorteilhaft ein Produkt mit einer Primärpartikelgrösse (angegeben als d<sub>50</sub>-Wert) von nicht mehr als 15 µm, vorzugsweise nicht mehr als 5 µm, eingesetzt. Das daraus erfindungsgemäss herstellbare rieselfähige und im Schüttdichteverhalten verbesserte, d. h. förderstabile Produkt besitzt eine mittlere Agglomeratgrösse von 1 bis 500 µm, vorzugsweise 20 bis 200 µm, und entsprechend der eingesetzten Menge an Polymerdispersion eine Beschichtung mit 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.%, eines Polymeren und/oder Copolymeren.

35 [0025] Die erfindungsgemässen rieselfähigen Füllstoffe werden vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 90 Gew.% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Compounds) als flammhemmende Füllstoffe in Kunststoff- oder Kautschukcompounds, insbesondere in Kabelmischungen, eingesetzt.

[0026] Die nachfolgenden Beispiele mit Aluminiumhydroxid unterschiedlicher Primärpartikelgrösse verdeutlichen die Ausführung der Erfindung, ohne dass darin irgendeine Einschränkung zu sehen ist.

40 [0027] Die in den Beispielen als Ausgangsmaterialien eingesetzten Aluminiumhydroxide wiesen die in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellten Eigenschaften auf:

Tabelle 1

Typ	Teilchengrösse (d <sub>50</sub> ) [µm]	spez. Oberfläche (BET) [m <sup>2</sup> /g]
OL-104/LE	1,3-2,3	3-5
OL-107/LE	0,9-1,5	6-8
SF4 ESD	1,96	4,5

45 [0028] Bei den Typen OL-104/LE und OL-107/LE handelt es sich um Erzeugnisse der alusuisse martinwerk gmbh, Bergheim/Erft, Deutschland. SF4 ESD ist ein Erzeugnis der Firma Alcan. Alle Typen wurden als handelsübliche Ware eingesetzt.

50 [0029] Die Mischungsverhältnisse der Compounds sind in der üblichen Einheit phr angegeben (1 phr = 1 Gewichtsteil auf 100 Gewichtsteile Polymer).

**Beispiel 1****Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser und die Viskosität des Slurys**

5 [0030] Es wurde der Einfluss der erfindungsgemäßen Additive auf die elektrische Leitfähigkeit und die Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 100 U/min, Spindel 3) untersucht. Hierzu wurden einem wässrigen Slurry mit 55 Gew.% Aluminiumhydroxid (Typ OL-104/LE) 0,5 Gew.% bzw. 1,0 Gew.% Polymer-Wirksubstanz, bezogen auf Aluminiumhydroxid, zugegeben und anschliessend die Viskosität gemessen. Für eine problemlose Weiterverarbeitung sollte die Viskosität möglichst unter 200 mPa·s liegen.

10 [0031] Die elektrische Leitfähigkeit wurde in der gleichen Suspension gemessen, die zu diesem Zweck mittels destillierten Wassers auf 10% Feststoffgehalt verdünnt wurde. Um gute elektrische Eigenschaften der Produkte zu erhalten, sollte die Leitfähigkeit möglichst unter 150  $\mu$ S/cm liegen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Additi v	Polymertyp	Wirksubstanz [%]	Leitfähigkeit [ $\mu$ S/ cm]	Viskosität [mPa·s]
1	Polyvinylalkohol PAF 60 <sup>1)</sup>	0,5	51	58
		1,0	54	58
2	Polyvinylalkohol PAF 2 <sup>1)</sup>	0,5	51	58
		1,0	57	56
3	Ethylen/Vinylacetat-Copolymer Vinamul® 3242 <sup>2)</sup>	0,5	81	47
		1,0	110	47
4	selbstvernetzendes Ethylen/ Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer Vinamul® 3479 <sup>2)</sup>	0,5	93	57
		1,0	124	55
5	Ethylen/Vinylchlorid/Vinylacetat/ Acrylat-Copolymer Vinamul® 3650 <sup>2)</sup>	0,5	75	40
		1,0	75	22
6	Polyvinylacetat Vinamul® 9300 <sup>2)</sup>	0,5	76	45
		1,0	86	53
7	selbstvernetzendes Polyacrylat Vinacryl® 4345 <sup>2)</sup>	0,5	71	44
		1,0	76	41

1) Hersteller: Zschimmer &amp; Schwarz, Lahnstein, DE

2) Hersteller: Vinamul B.V., Geleen, NL

Man erkennt, dass die Additive die gewünschten Werte einhalten.

**Beispiel 2****Einfluss auf das Förderverhalten und die Rieselfähigkeit**

50 [0032] Es wurden ausgewählte Additive mit einer Suspension von 55 Gew.% Aluminiumhydroxid (OL-104/LE) und einem Wirkstoffgehalt von 0,5 Gew.%, bezogen auf das Aluminiumhydroxid, auf einem Technikumssprührockner (Niro Atomizer, Typ "Minor Production") versprüht. Dabei wurde ein Dispergiermittel (z. B. Essigsäure) verwendet und die Additive als wässrige Dispersion mit eingerührt. Der Durchsatz des Sprührockners betrug ca. 10 kg/h Feststoff, die Zulufttemperatur ca. 500 °C und die Ablufttemperatur 120-130 °C. Von dem sprühgetrockneten Produkt wurden vor und nach einem Fördervorgang mittels Saugluft (25 m Rohrleitung, Ø = 40 mm, mit 9 Bögen von je 90°) die Schüttdichte in einem Litermass ("Litergewicht") und die Rieselfähigkeit, quantifiziert durch die Rieselzeit, bestimmt. Zur Bestimmung des Litergewichtes wurde ein zylindrischer Messbecher mit einem Durchmesser von 110 mm und einem Volumen von 1 l randvoll gefüllt und das Nettogewicht bestimmt. Die Rieselzeit wurde gemessen als Durchflusszeit von 100 g Füllstoff durch einen polierten kegelstumpfförmigen Messingtrichter mit einer Höhe von 115 mm, einem oberen Durchmesser von 145 mm und einem Durchmesser der Ausflussöffnung von 16 mm. Der Trichter wird hierbei durch einen

mechanischen Oszillator mit definierter Frequenz und Amplitude in Schwingungen versetzt. Für die folgenden Versuche diente dazu eine Siebmaschine Typ AS 200 control der Fa. Retsch. Die Frequenz war durch die Bauart fest vorgegeben, die Amplitude betrug 1,5 mm. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefasst. Angegeben ist jeweils das Litergewicht und die Rieselzeit vor und nach dem Fördern im Vergleich zu den unbehandelten Produkten OL-104/LE und SF4 ESD. Die Typen und Hersteller der Additive sind die gleichen wie in Tabelle 2.

Tabelle 3

Additiv	Polymertyp	Litergewicht vor Förderung [g/l]	Litergewicht nach Förderung [g/l]	Rieselzeit vor Förderung [s]	Rieselzeit nach Förderung [s]
—	—	570	362	11	20
— <sup>a)</sup>	—	515	327	8	14
1	Polyvinylalkohol	624	564	11	9
2	Polyvinylalkohol	640	515	9	10
3	Ethylen/Vinylacetat-Copolymer	543	433	9	13
4	selbstvernetzendes Ethylen/Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer	650	468	14	10
5	Ethylen/Vinylchlorid/Vinylacetat/Acrylat-Copolymer	500	419	7	9
6	Polyvinylacetat	507	416	8	11
7	selbstvernetzendes Acrylat	613	492	13	8

<sup>a)</sup> Aluminiumhydroxid Typ SF4 ESD

[0033] Durch den Fördervorgang nimmt das Litergewicht des OL-104/LE von 570 g/l auf 362 g/l und des SF4 ESD von 515 g/l auf 327 g/l ab, d.h. um jeweils etwa 36%.

Deutlich ist auch die Zunahme, d. h. die Verschlechterung der Rieselzeit beim OL-104/LE von 11 s auf 20 s. Das Produkt SF4 ESD weist zwar absolut gesehen geringere Rieselzeiten auf, der relative Anstieg nach der Förderung ist jedoch etwa gleich. Dagegen zeigen die erfindungsgemäßen Produkte gleichzeitig ein verbessertes Rieselverhalten und eine deutlich geringere Abnahme des Litergewichtes durch das Fördern. Die geringste Abnahme (ca. -10%) ergab sich mit dem Additiv 1, die höchste (ca. -28%) mit Additiv 4, in jedem Falle war sie aber deutlich geringer als bei den nicht erfindungsgemäßen Referenzprodukten. Bei den erfindungsgemäßen Produkten wurde sogar eine Abnahme der Rieselzeit nach dem Fördervorgang mit den Additiven 1, 4 und 7 beobachtet. Diese Fliessverbesserung durch den Fördervorgang erscheint paradox, lässt sich aber durch eine Reduzierung des "Klebeeffektes" durch das Polymere während des Förderns erklären.

### Beispiel 3

#### Einfluss auf das Förderverhalten und die Rieselfähigkeit

[0034] Es wurde verfahren wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch wurde an Stelle von Aluminiumhydroxid OL-104/LE die feinteiligeren Qualität OL-107/LE als Füllstoff-Ausgangsmaterial eingesetzt. Als Additive wurden neben den zwei Polyvinylalkohol-Typen aus den Beispielen 1 und 2 vier selbstvernetzende Polyacrylate der Firma Vinamul eingesetzt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Additiv	Polymertyp	Litergewicht vor Fördern [g/l]	Litergewicht nach Fördern [g/l]	Rieselzeit vor Fördern [s]	Rieselzeit nach Fördern [s]
—	—	389	282	13	23
1	Polyvinylalkohol PAF 60	489	473	9	10
2	Polyvinylalkohol PAF 2	498	460	9	12
7	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4345	445	426	10	9
8	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4343	495	408	15	9
9	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4344	460	443	9	9
10	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4373	334	306	8	13

## Beispiel 4

## Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von Compounds ohne und mit Silan

[0035] Um den Einfluss der erfindungsgemäßen Beschichtung auf die rheologischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften, den Flammenschutz und die Silanankopplung zu untersuchen, wurden die 4 Additive Nr. 1, Nr. 2, Nr. 4 und Nr. 7 für weitere Versuche ausgewählt. Bestimmt wurden Melt Flow Index (MFI) nach DIN-ISO 1133, Zugfestigkeit  $\sigma_B$  und Reissdehnung  $\varepsilon_B$  nach DIN 53504 und EN ISO 527, spezifischer Widerstand  $\rho$  nach Lagerung in Wasser für 7 d bei 70 °C bzw. 28 d bei 50 °C nach DIN 53482/VDE 0303 Teil 3 und Limiting Oxygen Index (LOI) nach ASTM D 2863. Die Tabellen 5 und 6 zeigen die Ergebnisse im Vergleich zum unbeschichteten OL-104/LE und SF4 ESD in einem EVA-Compound mit 19% Vinylacetat-Anteil (Polymer=100 phr), 150 phr Füllstoffmenge, 1,5 phr (3-Aminopropyl)triethoxysilan, das während des Compoundierungsvorganges auf einem Walzwerk zugegeben wurde, und 0,75 phr Ir-ganox® 1010.

Tabelle 5

(ohne Silan)						
Additiv	MFI (190 °C/10 kg) [g/10 min]	$\sigma_B$ [MPa]	$\varepsilon_B$ [%]	$\rho$ 7 d/70 °C [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$\rho$ 28 d/50 °C [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	LOI (50×2 mm <sup>2</sup> ) [% O <sub>2</sub> ]
—	1,24	8,8	119	2,9·10 <sup>8</sup>	2,2·10 <sup>8</sup>	38
—*)	1,41	9,2	114	—	5,2·10 <sup>7</sup>	38
1	1,72	7,8	140	5,3·10 <sup>9</sup>	1,9·10 <sup>8</sup>	37,6
2	1,92	8,5	135	4,0·10 <sup>9</sup>	9,4·10 <sup>7</sup>	37,8
4	1,52	8,7	147	3,5·10 <sup>9</sup>	9,0·10 <sup>8</sup>	37,4
7	1,52	9,3	170	4,6·10 <sup>8</sup>	1,3·10 <sup>9</sup>	37,4

\*) Aluminiumhydroxid Typ SF4 ESD

Tabelle 6

(mit Silan)				
Additiv	MFI (190 °C/10 kg) [g/10 min]	$\sigma_B$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]	$\rho$ 28 d/50°C [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
—	0,9	11,6	205	$1,9 \cdot 10^{14}$
—*)	1,1	11,6	197	$2,9 \cdot 10^{14}$
1	1,4	11,6	197	$1,8 \cdot 10^{13}$
2	1,5	11,6	202	$1,8 \cdot 10^{14}$
4	1,3	11,4	208	$1,5 \cdot 10^{13}$
7	1,2	11,5	210	$3,5 \cdot 10^{14}$

\*) Aluminiumhydroxid Typ SF4 ESD

[0036] Tabelle 5 zeigt, dass der Schmelzindex (MFI) durch das erfindungsgemäße Verfahren leicht verbessert wird. Ohne Aminosilan wird die Zugfestigkeit mit Ausnahme von Additiv Nr. 1 nicht signifikant verändert. Die Reissdehnung verbessert sich hingegen signifikant. Die elektrischen Eigenschaften nach 7 d/70 °C bzw. 28 d/50 °C sind gleich wie oder sogar besser als bei unbehandeltem OL-104/LE und stets besser als bei dem Vergleichsprodukt SF4 ESD.

[0037] Auch Tabelle 6 zeigt, dass der MFI im Vergleich zu OL-104/LE und SF4 ESD leicht verbessert wird. Die beobachteten mechanischen Eigenschaften belegen, dass die Silanankopplung offensichtlich nicht beeinträchtigt wird. Auch nach der Wasseralterung erhält man sehr hohe spezifische Widerstandswerte von  $10^{13}$  bis  $10^{14}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ .

## Beispiel 5

### Einfluss auf die mechanischen Compoundeigenschaften in einer vernetzbaren EVA-Rezeptur mit Vinylsilan

[0038] Es wurden Compounds gemäss folgender Rezeptur hergestellt:

- 100 phr EVA (Vinylacetat-Anteil 19%)
- 150 phr Aluminiumhydroxid
- 1,5 phr Vinyltrimethoxysilan
- 2,5 phr Peroxid Perkadox® 14 /40
- 0,75 phr Irganox® 1010.

Als Aluminiumhydroxid wurde unbehandeltes bzw. erfindungsgemäss nach Beispiel 2 behandeltes Aluminiumhydroxid OL-107/LE eingesetzt. Das Vinylsilan wurde während der Compoundierung auf dem Walzwerk zugegeben. Die Compounds wurden während 20 min bei 175 °C vernetzt. Anschliessend wurden Zugfestigkeit  $\sigma_B$  und Reissdehnung  $\epsilon_B$  bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7

Additiv	$\sigma_B$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]
—	18,3	193
1	18,1	163
2	18,5	178
7	19,4	198
8	17,9	207

[0039] Gemäss Tabelle 7 ergeben sich in den gemessenen Werten nur geringe Unterschiede zum unbeschichteten Produkt, die entweder im Bereich der Messwertstreuung liegen oder durch Anpassung der Silan/Peroxidmenge optimiert werden können.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von feinteiligen oberflächenmodifizierten Füllstoffen mit verbesserter Schüttdichtestabilität und verbesserter Rieselfähigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine wässrige Suspension von feinteiligen Füllstoff mit Zusatz von 0,1 bis 50 Gew.% (gerechnet als Trockensubstanz), vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.%, einer wässrigen Polymerdispersion, welche wenigstens ein thermoplastisches Polymer oder Copolymer und/oder einen Kautschuk enthält, sprühgetrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion Polyvinylalkohol enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion Polyvinylacetat enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion wenigstens einen polymerisierten oder copolymerisierten Ester der Acrylsäure mit niedrigen Alkoholen, insbesondere C<sub>1-6</sub>-Alkoholen, wie beispielsweise Butylacrylat enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion Polyethylen oder ein Copolymer des Ethylens enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion ein Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion wenigstens ein selbstvernetzendes Polymer oder Copolymer enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sprühgetrocknung mit einem Füllstoffgehalt von 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.% durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Füllstoff ein oder mehrere Hydroxide des Aluminiums und/oder des Magnesiums eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Füllstoff Calciumcarbonat eingesetzt wird.
12. Rieselfähige Füllstoffe mit einer Primärpartikelgrösse im  $d_{50}$ -Wert von nicht mehr als 15 µm, vorzugsweise nicht mehr als 5 µm, einer mittleren Agglomeratgrösse von 1 bis 500 µm, vorzugsweise 20 bis 200 µm und einer Beschichtung mit 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.%, eines Polymeren oder Copolymeren, erhältlich durch das Verfahren gemäss Ansprüchen 1 bis 11.
13. Verwendung der rieselfähigen Füllstoffe gemäss Anspruch 12 als flammhemmende Füllstoffe in einer Menge von 5 Gew.% bis 90 Gew.% in Kunststoff- oder Gummicomounds, insbesondere in Kabelmischungen.

50

55

Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 7713

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Bebitt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 44 17 833 A (ECC INT LTD) 24. November 1994 (1994-11-24) * Seite 7, Absatz 1; Ansprüche 1,2,6,8; Beispiele; Tabelle 4 *	1,3,9, 10,13	C08K9/08 C09C1/30 C08K5/5425 C08L23/08 C08K3/22 C09C3/10
X	EP 0 628 609 A (ECC INT LTD) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) * Ansprüche 1-3,5,8,9; Beispiele *	1,3,9, 11,13	
X	EP 0 359 362 A (ECC INT LTD) 21. März 1990 (1990-03-21) * Ansprüche 1,9,10; Beispiele *	1,9	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197551 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1975-83897W XP002145671 & JP 50 075230 A (SHOWA DENKO KK), 20. Juni 1975 (1975-06-20) * Zusammenfassung *	1,10	
A	EP 0 077 055 A (NIPPON UNICAR CO LTD) 20. April 1983 (1983-04-20) * Seite 1, Absatz 1; Ansprüche 1-4,8 *	1,5,6,13	C08K C09C
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	25. August 2000	Engel, S	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
EPO-FORM 1500.03.82 (PM/C03)			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 7713

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

25-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4417833	A	24-11-1994		AU 672891 B AU 6303694 A FR 2705353 A GB 2278114 A,B IT 1265969 B JP 7003184 A		17-10-1996 24-11-1994 25-11-1994 23-11-1994 16-12-1996 06-01-1995
EP 0628609	A	14-12-1994		AT 165615 T AU 672890 B AU 6303594 A DE 69409866 D DE 69409866 T GB 2278117 A,B JP 7011164 A		15-05-1998 17-10-1996 24-11-1994 04-06-1998 03-09-1998 23-11-1994 13-01-1995
EP 0359362	A	21-03-1990		AT 120785 T AU 620115 B AU 3791789 A BR 8903448 A CA 1331410 A DE 68922052 D DE 68922052 T ES 2070905 T GB 2220666 A,B JP 2067341 A JP 2680134 B KR 127303 B NZ 229907 A US 5028482 A		15-04-1995 13-02-1992 18-01-1990 06-03-1990 09-08-1994 11-05-1995 03-08-1995 16-06-1995 17-01-1990 07-03-1990 19-11-1997 26-12-1997 27-08-1991 02-07-1991
JP 50075230	A	20-06-1975		JP 908801 C JP 52022650 B		08-05-1978 18-06-1977
EP 0077055	A	20-04-1983		JP 58061139 A JP 63066339 B CA 1191984 A DE 3268695 D US 4430470 A		12-04-1983 20-12-1988 13-08-1985 06-03-1986 07-02-1984

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82